PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/06167

C11D 3/39, 11/02

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

16. April 1992 (16.04.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP91/01872

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. September 1991 (30.09.91)

(30) Prioritätsdaten:

P 40 31 910.5

8. Oktober 1990 (08.10.90) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder; und
(75) Erfinder; und
fred [DE/DE]; Am Falder 87, D-4000 Düsseldorf 13
(DE). PUCHTA, Rolf [DE/DE]; Schubertweg 1, D-5657
Haan (DE). SALZ, Rainer [DE/DE]; Itterstraße 33, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). KRINGS, Peter [DE/DE]; Wedelstraße 72, D-4150 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE-SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), IV (europäische päisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderun-

(54) Title: PERCARBONATE-CONTAINING WASHING AGENT

(54) Bezeichnung: PERCARBONATHALTIGES WASCHMITTEL

The bleaching and washing agent contains 3 powdered components, whereby component A is a powder produced by spray-drying, containing in particular 2 to 40 % wt. of anionic tenside, especially 20 to 90 % wt. of water-soluble and/or insoluble builders, not more than 50 % wt. inorganic filler salt, not more than 10 % wt. complex formers, not over 10 % wt. non-ionic tenside and less than 3 % wt. water, component B is alkaline percarbonate and component C contains an activator for the percarbonate, with the proviso that it contains 10 to 93 % wt. of component A, 5 to 70 % wt. of component B and 2 to 20 % wt. of component C.

(57) Zusammenfassung

Das Bleich- und Waschmittel enthält 3 pulverförmige Komponenten, wobei Komponente A ein durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulver ist, enthaltend insbesondere 2 Gew.-% bis 40 Gew.-% Aniontensid, insbesondere 20 Gew.-% bis 90 Gew.-% wasserlöslichen und/oder unlöslichen Builder, nicht über 50 Gew.-% anorganisches Füllsalz, nicht über 10 Gew.-% Komplexbildner, nicht über 10 Gew.-% nichtionisches Tensid und weniger als 3 Gew.-% Wasser, Komponente B Alkalipercarbonat und Komponente C einen Aktivator für das Percarbonat enthält, mit der Maßgabe, daß es 10 Gew.-% bis 93 Gew.-% der Komponente A, 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Komponente B und 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Komponente C enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AT | Österreich | ES | Spanien | ML | Maii |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|-----|--------------------------------|
| ΑU | Australien | FI | Finnland | MN | Mongolei |
| BB | Barbados | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| BE | Belgien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BF | Burkina Faso | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BG | Bulgarien | GN | Guinca | NO | Norwegen |
| BJ | Benin | GR | Griechenland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | HU | Ungarn | RO | Rumānien |
| CA | Kanada | IT | Italien | SD | Sudan |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | JP | Japan | SE | Schweden |
| CC | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Senegal |
| CH | Schweiz. | KR | Republik Korea | su+ | Soviet Union |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Licchtenstein | TD | Tschad |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | TC | Togo |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | | - |
| DK | Dänemark | MG | Madaeaskar | | _ |

⁺ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

WO 92/06167 PCT/EP91/01872

•

"Percarbonathaltiges Waschmittel"

Die Erfindung betrifft ein pulverförmiges Bleich- und Waschmittel zur Anwendung in der Haushaltswäsche, das als alleiniges reinigungsaktives Mittel der Waschlauge zugesetzt werden kann oder die Reinigungswirkung eines üblichen Waschmittels verstärkt.

Bleichmittel, die als Bleichsystem eine Kombination eines anorganischen Peroxids oder Perhydrats mit einem Bleichaktivator, der unter Waschbedinqungen eine organische Persäure bildet, enthalten, sind seit langer Zeit bekannt. Die am häufigsten eingesetzten aktivsauerstoffhaltigen Bleichkomponenten sind die Alkaliperborate, -percarbonate, -persulfate und persilikate, unter denen Natriumperborat, das als Tetra- oder Monohydrat verwendet wird, eine dominierende Position einnimmt. Als Aktivatoren werden in der Regel solche Verbindungen verwendet, die unter Hydrolyse- beziehungsweise Perhydrolysebedingungen Carbonsäuren beziehungsweise Percarbonsäuren abspalten, wobei in überwiegendem Maße solche Verbindungen eingesetzt werden, die in Gegenwart der erwähnten Oxidationsmittel Peressigsäure liefern. Da die Reaktion des Aktivators mit der Perverbindung, die erst unter den wäßrigen Waschbedingungen erfolgen soll, auch bei der Herstellung und insbesondere der Lagerung derartiger Mittel ablaufen kann, wodurch die Verfügbarkeit der Perverbindung für den eigentlichen Anwendungszweck zurückgeht, wird seit langer Zeit nach Stabilisatoren für die erwähnten Bleichsysteme gesucht. So ist zum Beispiel die Umhüllung der Aktivator- oder der Oxidationskomponente oder beider mit Fettsäuren vorgeschlagen worden. Auch die Zugabe bestimmter Stabilisatoren, beispielsweise Magnesiumsilikat, ist bekannt. Für Percarbonat-haltige Bleichsysteme ist das Problem der mangelhaften Lagerstabilität besonders schwer zu lösen, da dieses Perhydrat extrem hydrolyseanfällig ist und sowohl von der

normalen Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt wird als auch in Bleichmitteln, die in wasserundurchlässigen Verpackungen gelagert werden, unter Verlust von Aktivsauerstoff zerfällt.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Nachteile vermieden werden können, ist ein lagerstabiles, im wesentlichen phosphatfreies pulverförmiges Bleich- und Waschmittelgemisch, enthaltend Alkalipercarbonat, Bleichaktivator, Tensid und Builder, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 3 pulverförmige Komponenten enthält, wobei Komponente A ein durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulver ist, enthaltend Aniontensid, wasserlöslichen und/oder unlöslichen Builder und weniger als 3 Gew.-% Wasser, Komponente B das Alkalipercarbonat und Komponente C den Aktivator für das Percarbonat enthält, mit der Maßgabe, daß es 10 Gew.-% bis 93 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 85 Gew.-% und insbesondere 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% der Komponente A, 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 13 Gew.-% bis 60 Gew.-% und insbesondere 18 Gew.-% bis 50 Gew.-% der Komponente B und 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Komponente C enthält.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Wassermengen der Pulverkomponenten beziehen sich auf Wasser, das bei Erhitzen auf eine Temperatur von 200 °C ausgetrieben werden kann.

Die Formulierung "im wesenlichen frei" bedeutet im Rahmen des vorliegenden Textes, daß die angesprochene Substanz oder Komponente zum weitaus überwiegenden Teil aus dem genannten Stoff oder den genannten Stoffen besteht und während der Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel keine Zusätze hinzugegeben werden, von der sie im wesentlichen frei sein soll. Allerdings können bestimmte Ausgangssubstanzen herstellungsbedingt geringe Mengen anderer Stoffe enthalten, die sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch nicht negativ auswirken. So kann zum Beispiel handelsübliches Natriumpercarbonat geringe Mengen, in der Regel unter 5 Gew.-%, Phosphat enthalten.

Das erfindungsgemäße Mittel weist vorzugsweise ein Schüttgewicht von nicht über 800 Gramm pro Liter, insbesondere von 300 bis 800 Gramm pro Liter und besonders bevorzugt von 400 bis 700 Gramm pro Liter auf. Es wird

vorzugsweise als Zusatz zu waschmittelhaltigen Flotten, insbesondere im Temperaturbereich von 30 °C bis 60 °C, zur Verstärkung der Bleichwirkung (Bleichbooster) eingesetzt, kann allerdings auch, insbesondere wenn nur mit relativ geringen Mengen an nicht-bleichbaren Anschmutzungen verunreinigte Textilien gereinigt werden sollen, als alleinige reinigungsaktive Komponente der Waschflotte verwendet werden.

Bei dem in der Komponente A enthaltenen Builder handelt es sich um eine wasserlösliche oder eine wasserunlösliche Verbindung oder um ein Gemisch aus zwei oder mehreren derartiger Verbindungen. Geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere solche aus den Klassen der Polycarbonsäuren, insbesondere polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Lupolymere aus diesen, Schichtsilikate, insbesondere Bentonite, Alumosilikate, insbesondere Zeolithe, Alkalis ikate, insbesondere Natriumsilikat, und Alkalicarbonate. insbesondere Natriumcarbonat. Die vorgenannten Polycarbonsäuren werden üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt. Die vorzugsweise eingearbeiteten Zeolithe sind insbesondere solche des NaA- oder NaX-Typs oder deren Gemische. Unter den Alkalisilikaten sind solche mit Molverhältnissen von SiO₂ zu Alkalioxid im Bereich von 1,5 bis 3,0 bevorzugt. Derartige Buildersubstanzen sind in Komponente A vorzugsweise in Mengen von 20 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% enthalten.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere solche vom Sulfat- oder Sulfonattyp, doch können auch andere Typen wie Seifen, langkettige N-Acylsarkosinate, Salze von Fettsäurecyanamiden oder Salze von Ethercarbonsäuren, wie sie aus langkettigen Alkyl- oder Alkylphenyl-Polyglykolethern und Chloressigsäure zugänglich sind, verwendet werden. Die anionischen Tenside werden vorzugsweise in Form der Natriumsalze verwendet. Derartige Tenside sind in Komponente A vorzugsweise in Mengen von 2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten.

Besonders geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester von langkettigen primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs mit 10 bis 20 C-Atomen, das heißt von Fettalkoholen wie zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, oder den C10-

bis C20-Oxoalkoholen und solche von sekundären Alkoholen dieser Kettenlängen. Daneben kommen die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole, sekundären Alkohole oder Alkylphenole in Betracht. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Bei den Tensiden vom Sulfonattyp handelt es sich in erster Linie um die Alkylbenzolsulfonate mit Cg- bis C_{15} -Alkylgruppen, um Sulfobernsteinsäuremono- und -diester mit 6 bis 22 C-Atomen in den Alkoholteilen und um die Ester von α -Sulfofettsäuren, beispeilsweise die α -sulfonierten Methyloder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Alkansulfonate, die aus C_{12} - bis C_{18} -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie zum Beispiel aus langkettigen Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält.

Besonders bevorzugt werden die Alkylbenzolsulfonate mit linearen C_9 - bis C_{15} -Alkylgruppen, die Fettalkoholsulfate mit 12 bis 18 C-Atomen und Gemische dieser Tenside verwendet.

Zusätzlich kann die Pulverkomponente A anorganisches Füllsalz, vorzugsweise in Mengen nicht über 50 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% enthalten. Zu derartigen Füllsalzen gehören insbesondere die Alkalichloride und Alkalisulfate.

Die Builder- und Tensid-haltige Komponente A des erfindungsgemäßen Bleichund Waschmittels wird in im Prinzip bekannter Weise durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Suspension oder Aufschlämmung hergestellt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Trocknung derart erfolgt, daß Komponente A nicht mehr als 3 Gew.-% Wasser enthält. Vorzugsweise geht man daher so vor, daß eine etwa 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% Wasser enthaltende Suspension der

è

Inhaltsstoffe der Pulverkomponente A auf Temperaturen von etwa 40 °C bis 100 °C erwärmt und mittels Düsen unter einem Zerstäubungsdruck von etwa 20 bis 120 bar, insbesondere von 30 bis 60 bar, in einen Fallraum gesprüht wird, in den im Gleichstrom oder vorzugsweise im Gegenstrom Trocknungsgase eingeleitet werden, die Eingangstemperaturen von etwa 150 °C bis etwa 350 °C, insbesondere von 200 °C bis 250 °C aufweisen. Die auf diese Weise erzeugten Pulver enthalten normalerweise weniger als 5 % Bestandteile mit Korngrößen unter 0,1 mm, eventuell auftretende höhere Staubanteile können durch einfaches Aussieben entfernt und in den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden. Vorzugsweise weist die derart hergestellte Pulverkomponente A ein Schüttgewicht von 250 Gramm pro Liter bis 750 Gramm pro Liter auf.

Komponente B enthält Alkalipercarbonat, das vorzugsweise der alleinige Bestandteil dieser Komponente ist. In Frage kommt insbesondere Natriumpercarbonat, das bedingt durch das Herstellungsverfahren geringe Mengen, normalerweise unter 5 Gew.-% bezogen auf Alkalipercarbonat, an Phosphat sowie gegebenenfalls weitere Salze enthalten kann. Komponente B kann als kristallisiertes oder, gegebenenfalls mit Hilfe von Granulationshilfsmitteln, granuliertes Pulver vorliegen.

Als Aktivatorkomponente C ist jede pulverförmig konfektionierbare, unter Perhydrolysebedingungen organische Persäure liefernde Verbindung geeignet. Zu diesen gehören insbesondere N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, N-acylierte Triazine, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Granulierhilfsmittlen, granuliert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält die Pulverkomponente C über 65 Gew.-%, insbesondere über 90 Gew.-% Bleichaktivator. Vorzugsweise

wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet. Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt. TAED ist vorzugsweise in Mengen von 94 Gew.-% bis 99 Gew.-% in der Pulverkomponente C enthalten.

Zusätzlich zu den Komponenten A, B und C kann das erfindungsgemäße Waschund Bleichmittel als weitere pulverförmige Komponente wasserlösliche Salze enthalten, die im Bereich von 1 °C bis 45 °C kein Kristallwasser abgeben und deren Schmelzpunkt über 45 °C liegt. Zu diesen gehören insbesondere Natriumchlorid, wasserfreies Natriumcarbonat, Natriumnitrat, Natriumacetat und deren Gemische. Derartige pulverförmige Komponenten sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten.

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich zu den bisher genannten Bestandteilen Komplexbildner für Schwermetalle enthalten, die sowohl die Lagerstabilität, insbesondere der Percarbonat-Komponente, wie auch die Bleichwirkung des erfindungsgemäßen Bleichmittels unter Anwendungsbedingungen erhöhen. Zu den geeigneten Komplexierungsmitteln gehören Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure sowie deren Alkalisalze, insbesondere deren Natriumsalze. Derartige Komplexbildner sind vorzugsweise in Mengen nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, vorhanden. Sie können Teil der Komponente A, B oder C sein und werden vorzugsweise in das sprühgetrocknete Pulver (Komponente A) eingearbeitet, in dem sie insbesondere in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% vorhanden sein können.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Wasch- und Bleichmittel zusätzlich, vorzugsweise in Mengen nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis

PCT/EP91/01872

6 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, nichtionisches Tensid enthalten. das als Teil der sprühgetrockneten Komponente A vorliegen oder auf das fakultativ vorhandene pulverförmige wasserlösliche Salz aufgedüst worden sein kann. Falls es als Teil der Komponente A, in der es vorzugsweise in Mengen nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% enthalten sein kann, vorliegt, kann das nichtionische Tensid als Teil der wäßrigen Aufschlämmung mitversprüht oder nach dem Sprühtrocknen der übrigen Bestandteile in im Prinzip bekannter Weise auf das Pulver aufgedüst werden. Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören Alkylpolyglykoside mit 10 bis 22 C-Atomen im Alkylteil und die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von linearen oder verzweigtkettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei zwischen 1 und 20. vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Ethoxylate primärer Alkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest verwendbar.

Das erfindungsgemäße Mittel kann darüberhinaus weitere in Bleich- und Waschmitteln übliche Zusatzstoffe, wie Enzyme, Farbstoffe und/oder Duftstoffe, enthalten. Diese Bestandteile sind vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, vorhanden. Sie können Teil einer oder mehrerer Pulverkomponenten sein oder mehr oder weniger homogen auf alle pulverförmigen Bestandteile verteilt sein.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfordert keinen größeren technischen Aufwand. Meist sind einfache Mischapparaturen, wie Schaufeloder Trommelmischer geeignet, in denen die pulverförmigen Komponenten gemischt werden können. Auch die Verwendung automatisch arbeitender Bandwaagen in Kombination mit Freifallmischern ist möglich und wird für eine kontiniuerliche Produktion der erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt. Gegebenenfalls kann die Mischung unter gleichzeitigem Aufdüsen von Farbund/oder Duftstoffen beziehungsweise flüssigen Enzymzubereitungen erfolgen.

<u>Beispiele</u>

Beispiel 1

Durch Versprühen von etwa 35 Gew.-% Wasser enthaltenden Aufschlämmungen, die auf 60 °C bis 70 °C erwärmt worden waren, unter einem Druck von etwa 60 bar und Temperaturen des Trocknungsgases von 220 °C bis 230 °C wurden die in der nachfolgenden Tabelle 1 durch ihre Zusammensetzung charakterisierten Pulver (Komponente A) hergestellt. Diese wiesen Schüttdichten von etwa 450 Gramm pro Liter auf.

<u>Tabelle 1</u>: Zusammensetzung der Pulverkomponente A [Gew.-%]

| | A1 | A2 |
|---|----|------|
| Na-C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat | 5 | 4,8 |
| Natriumcarbonat | 44 | 42,2 |
| Turpinal(R) 4 NLa) | 1 | 1,0 |
| Natriumsilikat | 11 | 10,6 |
| Sokalan(R) CP 5b) | 2 | 1,9 |
| Natriumsulfat | 35 | 33,6 |
| Dehydo1(R) LSTC) | - | 4,0 |
| Wasser | 2 | 1,9 |

a) Tetra-Na-hydroxyethan-1,1-diphosphonat (Hersteller Henkel)

b) Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer (30:70), Natriumsalz (Hersteller BASF)

c) 3- bis 5-fach ethoxylierte C_{12-18} -Fettalkohole (Hersteller Henkel)

Durch Vermischen der in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Pulver-komponenten in einem Freifallmischer unter gleichzeitigem Aufdüsen eines oxidationsstabilen Parfüms wurden die durch ihre Zusammensetzung charakterisierten erfindungsgemäßen Bleichmittel M1 bis M6 hergestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung erfindungsgemäßer Mittel [Gew.-%]

| M1 | M 2 | МЗ | M4 | M 5 | M 6 |
|------|-------------------------------|--|--|--|---|
| 65,9 | - | 55,9 | - | 55,9 | _ |
| - | 65,9 | - | 55,9 | - | 55,9 |
| 27,0 | 27,0 | 27,0 | 27,0 | 27,0 | 27,0 |
| 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| - | - | 10,0 | 10,0 |] - | - |
| - | - | - | - | 10,0 | 10,0 |
| 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | 65,9 - 27,0 7,0 - | 65,9 - - 65,9 27,0 27,0 7,0 7,0 | 65,9 - 55,9 - 65,9 - 27,0 27,0 27,0 7,0 7,0 7,0 10,0 | 65,9 - 55,9 - 55,9 - 65,9 - 55,9 27,0 27,0 27,0 27,0 7,0 7,0 7,0 7,0 10,0 10,0 | 65,9 - 55,9 - 55,9 - 65,9 - 55,9 - 27,0 27,0 27,0 27,0 27,0 7,0 7,0 7,0 7,0 7,0 10,0 10,0 - 10,0 |

a) Aktivsauerstoffgehalt 14 % (Hersteller Interox)

Die Wasch- und Bleichmittel M1 bis M6 waren freifließende, nicht klumpende Pulver mit Schüttdichten von etwa 560 bis 620 Gramm pro Liter. Sie wurden bei Temperaturen von 20 °C bis 40 °C über einen Zeitraum von 24 Wochen ohne nennenswerten Aktivitätsverlust gelagert, während gleichartige Formulierungen, deren Pulverkomponente A über 3 Gew.-% Wasser enthielt, schon nach Lagerungszeiten von wenigen Wochen deutliche Abnahmen ihres Aktivsauerstoffgehaltes zeigten. Die Bleichleistung der erfindungsgemäßen Waschmittel war in allen Fällen zumindest nicht schlechter als die von zu Vergleichszwecken hergestellten Mitteln, die statt Natriumpercarbonat Natriumperborat enthielten.

b) Granulat gemäß EP 037 026, 94-prozentig

c) Dehydol^(R) LST (20 Gew.-Teile) auf Natriumcarbonat (80 Gew.-Teile) aufgedüst

Patentansprüche

- 1. Im wesentlichen phosphatfreies pulverförmiges Bleich- und Waschmittel, enthaltend Alkalipercarbonat, Bleichaktivator, Tensid und Builder, dadurch gekennzeichnet, daß es 3 pulverförmige Komponenten enthält, wobei Komponente A ein durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulver ist, enthaltend Aniontensid, wasserlöslichen und/oder unlöslichen Builder und weniger als 3 Gew.-% Wasser, Komponente B das Alkalipercarbonat und Komponente C einen Aktivator für das Percarbonat enthält, mit der Maßgabe, daß es 10 Gew.-% bis 93 Gew.-% der Komponente A, 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Komponente B und 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Komponente C enthält.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 Gew.-% bis 85 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% Komponente A, 13 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 18 Gew.-% bis 50 Gew.-% Komponente B und 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Komponente C enthält.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A 2 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% anionisches Tensid, 20 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% Builder, nicht über 50 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% anorganisches Füllsalz, nicht über 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner und nicht über 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% nichtionisches Tensid enthält.
- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der in Komponente C enthaltene Bleichaktivator eine unter Waschbedingungen Peressigsäure bildende Verbindung ist.
- 5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin, Tetraacetylglykoluril und/oder Pentaacetylglucose ist.
- 6. Bleichmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche Komponente nicht über 30 Gew.-%, insbesondere

5 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes in Pulverform enthält, das im Bereich von 1 °C bis 45 °C kein Kristallwasser abgibt und dessen Schmelzpunkt über 45 °C liegt.

- 7. Bleichmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz aus der Gruppe umfassend Natriumchlorid, wasserfreies Natriumcarbonat, Natriumnitrat, Natriumacetat und deren Gemische ausgewählt wird.
- 8. Bleichmittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz nicht über 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, nichtionisches Tensid trägt.
- 9. Bleichmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schüttdichte unter 800 Gramm pro Liter, vorzugsweise von 300 bis 800 Gramm pro Liter und insbesondere von 400 bis 700 Gramm pro Liter aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/01872

| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. c.l. 5 | | | OF SUBJECT MATTER (if several classifi | | |
|--|--|--|--|---|---|
| Classification System Classification Symbols Classification Symbols | According to Inter | mation | nat Patent Classification (IPC) or to both Natio | onal Classification and IPC | |
| Classification System Classification Searched Classification Symbols | Int.Cl ⁵ : | C1 | 1D 3/39; C11D 11/02 | | • |
| Classification System Int.Cl C11D Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched * III. DOCUMENT'S CONSIDERED TO BE RELEVANT* Category* Citation of Document, "I with Indication, where appropriate, of the relevant passages "I Relevant to Claim No. "I Relevant to C | II. FIELDS SEAT | RCHE | | ention Searched 7 | |
| Int.Cl ⁵ Commentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched * Category * Citation of Document, "I with indication, where appropriate, of the relevant passages " Relevant to Claim No. 19 X | Classification System | em l | | | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched * III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Category* Citation of Document, "I with Indication, where appropriate, of the relevant passages "I Relevant to Claim No. 19 X | Classification cyste | 1 | | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Category* Citation of Document, "I with indication, where appropriate, of the relevant passages 12 Relevant to Claim No. 13 | Int.Cl ⁵ | | | | |
| Citation of Document, 11 with indication, where appropriate, of the relevant passages 12 Relevant to Claim No. 12 | - | | Documentation Searched other the to the Extent that such Documents | an Minimum Documentation are Included in the Fields Searched | |
| Citation of Document, 11 with indication, where appropriate, of the relevant passages 12 Relevant to Claim No. 12 | | | | | |
| X EP, A, 0114308 (HENKEL) 1 August 1984 see page 11, line 15 - page 12, line 5; claims X EP, A, 0061295 (UNILEVER) 29 September 1982 see page 5, line 32 - page 6, line 5; claims 1,5,10 Y DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP, A, 1006098 (LION CORP.) 10 January 1989 see abstract Y WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-140880 & JP, A, 1085297 (LION CORP.) 30 March 1989 see abstract A DE, A, 3501983 (UNILEVER) 25 July 1985 see page 4, line 4 - page 7, line 20; claim 1 A DE, A, 2736903 (COLGATE-PALMOLIVE) 23 February 1978 see page 64 - page 66, line 10; example 6 * Special categories of cited documents: 19 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" entire document published on or after the international filing date or which is cited to subtlish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an ared disclosure, use, exhibition or other means with may throw doubts on priority claim(a) or "document published prior to the international filing date but "T" later document published of the considered to be of particular relevance; the claimed invention considered not be of particular relevance; the claimed invention of particular relevance; the claimed invention continue to particular relevance; the claimed invention in the art. "A" document member of the same patent family IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 2 March 1992 (02.03.92) Date of Malling of this International Search Report 11 March 1992 (11.03.92) | III. DOCUMENT | s co | NSIDERED TO BE RELEVANT | | I D. L A. Clair No. 13 |
| x EP, A, 0061295 (UNILEVER) 29 September 1982 1-5 see page 5, line 32 - page 6, line 5; claims 1,5,10 Y DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT 1-5 Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP, A, 1006098 (LION CORP.) 10 January 1989 see abstract Y WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-140880 & JP, A, 1085297 (LION CORP.) 30 March 1989 see abstract A DE, A, 3501983 (UNILEVER) 25 July 1985 1-7 see page 4, line 4 - page 7, line 20; claim 1 A DE, A, 2736903 (COLGATE-PALMOLIVE) 23 February 1978 see page 64 - page 66, line 10; example 6 *Special categories of cited documents: 10 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance; which is cited to establish the publication date of understrand the principle or theory underlying the considered to be of particular relevance; which is cited to establish the publication date of understrand the principle or theory underlying the considered novel or cannot be considered to ovel or canno | Category * C | Citatio | n of Document, 11 with indication, where appr | opriate, of the relevant passages 12 | Relevant to Claim No. 15 |
| See page 5, line 32 - page 6, line 5; Claims 1,5,10 Y DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP, A, 1006098 (LION CORP.) 10 January 1989 See abstract Y WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-140880 & JP, A, 1085297 (LION CORP.) 30 March 1989 See abstract A DE, A, 3501983 (UNILEVER) 25 July 1985 See page 4, line 4 - page 7, line 20; claim 1 A DE, A, 2736903 (COLGATE-PALMOLIVE) 23 February 1978 See page 64 - page 66, line 10; example 6 *Special categories of cited documents: 10 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: the claimed invention citation or other special reason (as specified) "C" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: the claimed invention citation or other special reason (as specified) "C" document or other special reason (as specifi | X | EP, | A, 0114308 (HENKEL) 1 Aug see page 11, line 15 - pa | gust 1984 age 12, line 5; claims | 1–7 |
| Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP, A, 1006098 (LION CORP.) 10 January 1989 see abstract Y WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-140880 & JP, A, 1085297 (LION CORP.) 30 March 1989 see abstract A DE, A, 3501983 (UNILEVER) 25 July 1985 see page 4, line 4 - page 7, line 20; claim 1 A DE, A, 2736903 (COLGATE-PALMOLIVE) 23 February 1978 see page 64 - page 66, line 10; example 6 *Special categories of cited documents: 19 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance in the state of the art which is cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered to be of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to be only on the publication or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or "Y" document published prior to the international filing date but late than the priority date claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the formers." "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cannot be considered to be or particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the current is easen combined with one or more other such document problems with one or more other such document in the art. "A" document member of the same patent family IV. CERTIFICATION Date of Mailing of this International Search Report 11 March 1992 (11.03.92) | х | EP, | see page 5, line 32 - pag | September 1982 ge 6, line 5; | 1-5 |
| Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-140880 & JP, A, 1085297 (LION CORP.) 30 March 1989 see abstract A DE, A, 3501983 (UNILEVER) 25 July 1985 see page 4, line 4 - page 7, line 20; claim 1 A DE, A, 2736903 (COLGATE-PALMOLIVE) 23 February 1978 1,2,6,9 see page 64 - page 66, line 10; example 6 * Special categories of cited documents: 10 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means """ document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means """ document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 2 March 1992 (02.03.92) Date of Mailing of this International Search Report 11 March 1992 (11.03.92) | Y | Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP, A, 1006098 (LION CORP.) 10 January 1989 | | | 1-5 |
| see page 4, line 4 - page 7, line 20; claim 1 DE, A, 2736903 (COLGATE-PALMOLIVE) 23 February 1978 1,2,6,9 *Special categories of cited documents: 10 *A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed iv. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 2 March 1992 (02.03.92) Date of Mailing of this International Search Report 11 March 1992 (11.03.92) | Y 1 | WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-140880 & JP, A, 1085297 (LION CORP.) 30 March 1989 | | | 1-5 |
| * Special categories of cited documents: 10 *A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed iV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 2 March 1992 (02.03.92) "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention of annot be considered nevel or cannot be considered nevel or cannot be considered nevel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined by the art. "a" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered nevel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined to involve an inventive step. """ document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered nevel or cannot be considered nevel o | A 1 | DE, A, 3501983 (UNILEVER) 25 July 1985 see page 4, line 4 - page 7, line 20; claim 1 | | 1-7 | |
| "E" seriler document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 2 March 1992 (02.03.92) "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person exilled in the art. "A" document member of the same patent family IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 11 March 1992 (11.03.92) | A | DE, | A, 2736903 (COLGATE-PALMO see page 64 - page 66, 1 | ine 10; example 6 | |
| 2 March 1992 (02.03.92) 11 March 1992 (11.03.92) | "A" document considered "E" earlier doc. filing date "L" document which is cication or "O" document other mear "P" document later than t | definir I to be ument which ited to other referring publish the pri | ng the general state of the art which is not of particular relevance but published on or after the international may throw doubts on priority claim(s) or establish the publication date of another special reason (as specified) no to an oral disclosure, use, exhibition or the prior to the international filing date but ority date claimed | "X" document of particular relevant cannot be considered novel or involve an inventive step "Y" document of particular relevant cannot be considered to involve document is combined with one ments, such combination being to in the art. "A" document member of the same p | ce; the claimed invention cannot be considered to ce; the claimed invention an inventive step when the or more other such docu-bylous to a person skilled batent family |
| The state of the s | Date of the Actua | I Com | pletion of the International Search | Date of Mailing of this International Se | eren keport |
| International Searching Authority Signature of Authorized Officer | 2 March | 1992 | 2 (02.03.92) | | 3.92) |
| | International Sear | rching | Authority | Signature of Authorized Officer | |
| European Patent Office | European | Pat | tent Office | | |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP SA 9101872 51653

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/03/92

| Patent document cited in search report | Publication date | 1 | Patent family member(s) | Publication date |
|---|------------------|---|---|--|
| EP-A-0114308 | 01-08-84 | DE-A- | 3248022 | 28-06-84 |
| EP-A-0061295 | 29-09-82 | AU-B- AU-A- CA-A- JP-C- JP-A- JP-B- US-A- | 551085 8167982 1184468 1352844 57202396 61018959 4460491 | 17-04-86 30-09-82 26-03-85 11-12-86 11-12-82 15-05-86 17-07-84 |
| DE-A-3501983 | 25-07-85 | CA-A- GB-A,B | 1235892 2153381 | 03-05-88 21-08-85 |
| DE-A-2736903 | 23-02-78 | AU-B- AU-A- BE-A- CA-A- CH-A- GB-A- NL-A- SE-A- US-A- | 519581 2780277 857881 1105347 636124 1568420 7709091 7709046 8104374 4414130 | 10-12-81 15-02-79 16-12-77 21-07-81 13-05-83 29-05-80 21-02-78 18-02-78 15-07-81 08-11-83 |

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/01872

| I ELASSIE | KATION DES ANM | ELDUNGSGEGENSTANDS (bel mehreren i | Classifikationssymbolen sind alle anzugeben) | |
|-------------|---|--|--|---------------------------|
| Nach der In | ternationalen Patents | lassitikation (IPC) eder nach der nationalen k | lassifikation und der IPC | |
| Int Kl | 5 C11D3/39 | C11D11/02 | | |
| | - | | | |
| II. RECHER | CHIERTE SACHGE | BIETE | | |
| | | Recherchierter Mit | ndestprufstoff ⁷ | |
| Klassifikat | ionssytem | KI | assifikationssymbole | |
| | | | | |
| Int.K1. | 5 | C11D | | |
| | | | | |
| | | Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gel unter die recherchierten | nörende Veröffentlichungen, soweit diese Sachgebiete fallen ⁸ | |
| | | alter are terracinates | | |
| | | | | |
| 1 | | | | |
| | ILAGIGE VEROFFE | NTI ICHI INGEN 9 | | |
| Art.° | Kannyaishanas da | Veröffentlichung 11, soweit erforderlich unte | Angabe der maßgeblichen Teile 12 | Betr. Anspruch Nr. 13 |
| Art. | Veunrescriting act | verone and any | | |
| x | EP.A.N | 114 308 (HENKEL) 1. Augu | st 1984 | 1-7 |
| ^ | siehe S | eite 11, Zeile 15 - Seit | e 12, Zeile 5; | |
| | Ansprüc | | | |
| ,, | ED 4.0 | 061 295 (UNILEVER) 29. S | entember 1982 | 1-5 |
| X | Er,A,U siehe S | eite 5, Zeile 32 - Seite | 6, Zeile 5; | |
| | Ansprüc | he 1,5,10 | | |
| | ' | | • | 1-5 |
| Υ | DERWENT | JAPANESE PATENTS REPORT Publications Ltd., Long | lon. GB: | - |
| | Uerwent L.id A | 1 006 098 (LION CORP.) | 0. Januar 1989 | |
| 1 | stehe Z | usammenfassung | | |
| | | | | 1-5 |
| Įγ | WORLD P | ATENTS INDEX LATEST | lon. GB: | • • |
| | AM 90-1 | Publications Ltd., Lond | | |
| | & JP.A. | 1 085 297 (LION CORP.) | 80. März 1989 | |
| | stehe Z | usammenfassung | | |
| | <u> </u> | | -/ | |
| ° Beson | dere Kategorien von a | ngegebenen Veröffentlichungen 10: | -/ | n internationalen Ap- |
| | | n allgemeinen Stand der Technik besonders bedeutsam anzusehen ist | T Spätere Veröffentlichung, die nach der meidedatum oder dem Prioritätsdatum ist und mit der Anmeidung nicht kollk | iert sondern nur zum |
| "E" #10 | eres Dokument, das ie | doch erst am oder nach dem interna- | ist und mit der Ahmeidung nicht konn Verständnis des der Erfindung zugrun oder der ihr zugrundeliegenden Theori | |
| "L" Ve | malen Anmeldesatum röffentlichung, die gee | veröffentlicht worden ist eignet ist, einen Prioritätsanspruch | Dele | tricas die besitsticue |
| ZW | eifelhaft erscheinen zu | lassen, oger gurch gie gas versi- | te Erfindung kann nicht als ben oder . | THE CLIPPERSON CONTRACTOR |
| na | nnten Veröffentlichun; deren besonderen Grui | id angegeben ist (wie ansgefuhrt) | "Y" Veröffentlichung von besonderer Beder | |
| "O" V | -Milantichung, die sic | h auf eine mündliche Offenbarung, sstellung oder andere Malinahmen | Inhend betrachter wereen, wenn die | lichungen dieser Kate- |
| I be | zieht | | gorie in Verbingung gebracht with and | |
| tu | röffentlichung, die vor m, aber nach dem bezi ht worden ist | dem internationalen Anmeldeda- nspruchten Prioritätsdatum veröffent- | "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb | en Patentfamilie ist |
| IV. BESC | HEINIGUNG | | | |
| | Abschlusses der interr | nationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Rec | herchenberichts |
| | | IAERZ 1992 | 1 1, 03, 92 | |
| 1 | | | Unterschrift des bevollmächtigten Bedi | ensieten. |
| Internation | ale Recherchenbehörde | • | 1 - 4 | 1.1/1 |
| 1 | EUROPA | IISCHES PATENTAMT | GRITTERN A.G. | - |
| 1 | | | <u> </u> | . 1 |

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

Internationales Aktenzeichen

| In Pares | ACIGE INTOURED THE CONTROL OF THE CO | | 7 |
|----------|--|--------------------|---|
| Art ° | AGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. | 4 |
| 731 | Remizeething wa vernieniteining, somet eriotested and sought to margonistes and | | 1 |
| A | DE,A,3 501 983 (UNILEVER) 25. Juli 1985 siehe Seite 4, Zeile 4 - Seite 7, Zeile 20; Anspruch 1 | 1-7 | |
| A | DE,A,2 736 903 (COLGATE-PALMOLIVE) 23. Februar 1978 | 1,2,6,9 | |
| | siehe Seite 64 - Seite 66, Zeile 10; Beispiel 6 | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| - | | | |
| | | | |
| | | | |
| 1 | | | |
| | | | |
| | | | ı |
| | | | |
| | • | | |
| | | | ۱ |
| | | | |
| 1 | | | |
| | | | ı |
| | | | |
| | | | |
| | | | ١ |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Formblatt PCT/ISA/210 (Zusatzbogen) (Januar 1915)

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

9101872 51653 SA

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/03/92

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung | |
|---|-------------------------------|---|---|--|--|
| EP-A-0114308 | 01-08-84 | DE-A- | 3248022 | 28-06-84 | |
| EP-A-0061295 | 29-09-82 | AU-B- AU-A- CA-A- JP-C- JP-A- JP-B- US-A- | 551085 8167982 1184468 1352844 57202396 61018959 4460491 | 17-04-86 30-09-82 26-03-85 11-12-86 11-12-82 15-05-86 17-07-84 | |
| DE-A-3501983 | 25-07-85 | CA-A- GB-A,B | 1235892 2153381 | 03-05-88 21-08-85 | |
| DE-A-2736903 | 23-02-78 | AU-B- AU-A- BE-A- CA-A- CH-A- GB-A- NL-A- SE-A- US-A- | 519581 2780277 857881 1105347 636124 1568420 7709091 7709046 8104374 4414130 | 10-12-81 15-02-79 16-12-77 21-07-81 13-05-83 29-05-80 21-02-78 18-02-78 15-07-81 08-11-83 | |

EPO FORM PO673

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtshlatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82